

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

 Aktenzeichen:

103 00 097.6

Anmeldetag:

07. Januar 2003

Anmelder/Inhaber:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Kupferkomplexe und ihre Verwendung

IPC:

C 07 F 9/50

 Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Wehner

Kupferkomplexe und ihre Verwendung

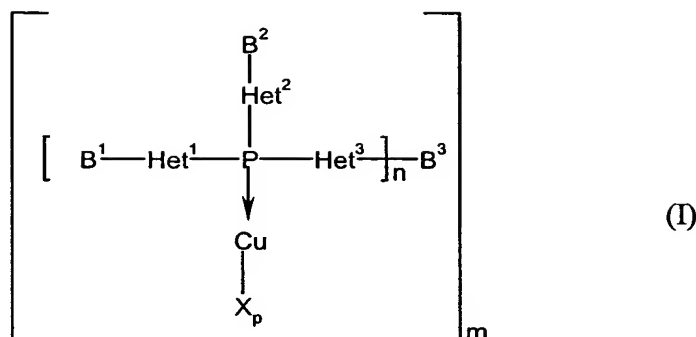
5 Die Erfindung betrifft Kupferkomplexe von Phosphorverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung in katalytischen Kupplungsreaktionen.

10 Die von Kupferkomplexen katalysierte Verknüpfung von Arylhalogeniden oder -sulfonaten mit Heteroatomfunktionalitäten wie beispielsweise Thiolen, Aminen und Amiden ist in der Literatur häufig beschrieben worden.

15 Als Liganden dienen dabei häufig Stickstoff- oder Phosphorverbindungen. So ist beispielsweise aus Venkataraman et al. (Tetrahedron Letters, 2001, 42, 4791-4793) bekannt, präformierte Komplexe aus Kupferdibromid und Triphenylphosphin zur Addition von Arylhalogeniden an sekundäre aromatische Amine einzusetzen. Nachteilig an den bislang bekannten Kupferkomplexen von Phosphorverbindungen sind jedoch die oftmals nur geringe Chemoselektivität und das schmale Spektrum an Reaktionen, in denen technisch akzeptable Umsätze und Umsatzraten erzielt werden können.

20 Es bestand daher das Bedürfnis Kupferkomplexe von Phosphorverbindungen bereitzustellen, die einfach herzustellen sind und in Kupplungsreaktionen in guten Ausbeuten die gewünschten Produkte liefern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I)



in der

Het¹, Het² und Het³ jeweils unabhängig voneinander fehlen, für Sauerstoff oder NR¹ stehen, wobei R¹ für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₉-Arylalkyl steht und

B¹ und B² jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₉-Arylalkyl stehen oder wobei die Reste B¹ und B² gemeinsam für einen divalenten Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können und

B³ für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₉-Arylalkyl oder einen Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und der Wertigkeit n steht,

X für Halogenid, (C₁-C₈-Halogenalkyl)carboxylat, (C₁-C₈-Alkyl)carboxylat, (C₁-C₈-Halogenalkyl)sulfonat, (C₅-C₁₈-Aryl)sulfonat, Cyanid-, gegebenenfalls fluoriertes Acetylacetonat, Nitrat, Oxinat, Phosphat, Carbonat, Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tetrafluoroborat steht, und

p für 0, 1 oder 2 steht und

n für 1, 2 oder 3 steht und

m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht.

Im Rahmen der Erfindung können alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Weise kombiniert werden.


Alkyl beziehungsweise **Alkoxy** beziehungsweise **Alkylen** beziehungsweise **Alkenylen** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- beziehungsweise Alkoxy- beziehungsweise Alkylen beziehungsweise Alkenylen-Rest, der gegebenenfalls weiter durch C₁-C₄-Alkoxy weiter substituiert sein kann. Gleiches gilt für den nichtaromatischen Teil eines Arylalkyl-Restes.

C₁-C₄-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, C₁-C₈-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, cyclo-Hexyl, cyclo-Pentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl und n-Octyl, C₁-C₁₂-Alkyl weiter darüber hinaus beispielsweise für Adamantyl, die isomeren Menthyle, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl C₁-C₁₈-Alkyl noch weiter darüber hinaus beispielsweise für n-Octadecyl.


C₁-C₄-Alkoxy steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy, C₁-C₈-Alkoxy darüber hinaus für n-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, neo-Pentoxy, 1-Ethylpropoxy, cyclo-Hexoxy, cyclo-Pentoxy, n-Hexoxy und n-Octoxy, C₁-C₁₂-Alkoxy weiter darüber hinaus beispielsweise für Adamantoxy, die isomeren Menthoxo-Reste, n-Decoxy und n-Dodecoxy.

C₁-C₈-Alkylen steht beispielsweise für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,2-cyclo-Hexoxylen und 1,2-cyclo-Pentylen.

- 5 **Halogenalkyl** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest beziehungsweise Alkylen-Rest, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Chlor- oder Fluoratome substituiert ist.

 10 Beispielsweise steht C₁-C₈-Halogenalkyl für Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, Nonafluorbutyl, Heptafluorisopropyl, und Perfluorooctyl.

15 **Aryl** steht jeweils unabhängig für einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, oder und vorzugsweise jedoch für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen.

 20 Beispiele für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen sind zum Beispiel Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl, heteroaromatische Reste mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Zyklus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe
25 Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, sind beispielsweise Pyridinyl, Oxazolyl, Benzofuranyl, Dibenzofuran-yl oder Chinolinyl.

30 Weiterhin kann der carbocyclische aromatische Rest oder heteroaromatische Rest mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe freies oder geschütztes Hydroxy, Cyano, Chlor, Fluor, C₁-C₁₂-Alkyl, CO(C₁-C₁₂-Alkyl), COO(C₁-C₁₂-Alkyl), CO(C₅-C₁₈-Aryl),

COO(C₅-C₁₈-Aryl), CON(C₁-C₁₂-Alkyl)₂, C₅-C₁₈-Aryl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Halogenalkoxy, Di(C₁-C₈-alkyl)amino oder Tri(C₁-C₈-alkyl)siloxyl.

5 **Arylalkyl** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest nach vorstehender Definition, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Aryl-Reste gemäß vorstehender Definition substituiert sein kann.

Im Folgenden werden die bevorzugten Substitutionsmuster definiert:

10

Het¹, Het² und Het³ stehen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für Sauerstoff oder fehlen,

15

B¹ und B² stehen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für sekundäres oder tertiäres C₃-C₈- bzw. C₄-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder Bis-(C₅-C₁₈-Aryl). Ebenfalls bevorzugt stehen B¹ und B² gemeinsam für einen divalenten Rest der ausgewählt ist aus der Gruppe 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexyl, 1,1'-Ferrocenyl, 1,2-Ferrocenyl, 2,2'-(1,1'-Binaphtyl) und 1,1'-Biphenyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Cyano, Chlor, Fluor, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Halogenalkoxy, Di(C₁-C₈-alkyl)amino oder Tri(C₁-C₈-alkyl)siloxyl substituiert sein können,

20

25

B³ steht bevorzugt für sekundäres oder tertiäres C₃-C₈- bzw. C₄-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₉-Arylalkyl oder einen Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und der Wertigkeit n,

30

X steht bevorzugt für Chlorid, Bromid oder Iodid, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Methansulfonat, Benzolsulfonat, Cyanid, gegebenenfalls fluoriertes Acetylacetonat, Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat, wobei Chlorid, Bromid oder Iodid besonders bevorzugt sind.

n steht bevorzugt für 1 oder 2,

m steht bevorzugt für 1 oder 2.

5

Es hat sich gezeigt, dass sich ein Verhältnis von Kupfer zu Phosphoratomen im Komplex, wie durch Formel (I) dargestellt, insbesondere dann sehr einfach oder automatisch einstellt, wenn der Ligand zumindest ein Poly(C₅-C₁₈)aryl- oder (C₉-C₁₈)aryl-Strukturelement oder als Strukturelement zumindest ein in ortho-Stellung durch sekundäres oder tertiäres Alkyl substituiertes (C₅-C₁₈)Aryl- Strukturelement enthält oder bei Liganden, die mehr als ein Phosphoratom enthalten B³ nicht für 1,1'-Bisarylen, 2,2'-Bisarylen, 1,2-Arylen oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-(C₁-C₈)-Alkylen steht.

10

Die Formel (I) beinhaltet insbesondere Kupfer-Phosphin-Komplexe, Kupfer-Phosphonit-Komplexe und Kupfer-Phosphit-Komplexe.

15

Bevorzugte Kupfer-Phosphin-Komplexe sind beispielsweise solche, die als Phosphin-Liganden folgende enthalten:

20

Bis(2-dicyclohexylphosphino)-2'-(N,N-dimethyl-amino)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-methylbiphenyl, 2-(Di-tert.-butylphosphino)biphenyl oder 2-(Bisdiphenylphosphino)binaphthyl.

Bevorzugt sind 2-(Di-tert.-butylphosphino)biphenyl oder 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl.

25

Besonders bevorzugte Kupfer-Phosphin-Komplexe sind $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Trifluormethansulfonato})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(dicyclohexylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$ und $[(\mu\text{-Trifluormethansulfonato})_2\{2\text{-(dicyclohexylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$.

30

Bevorzugte Kupfer-Phosphonit-Komplexe sind beispielsweise solche, die als Phosphonit-Liganden folgende enthalten:

1,1'-Biphenyl-2-yl-dialkylphosphonite wie beispielsweise und bevorzugt 1,1'-Biphenyl-2-yl-dicyclohexylphosphonit und 1,1'-Biphenyl-2-yl-ditert.-butylphosphonit, 3-[(diisopropylphosphino)oxy]phenyldiisopropylphosphonit, 3-[(Di-tert.-butylphosphino)oxy]phenyl-di-tert.-butyl-phosphonit, 3-[(Diphenylphosphino)oxy]phenyl-diphenylphosphonit oder 3-[(dicyclohexylphosphino)oxy]phenyl-dicyclohexylphosphonit, wobei 3-[(diisopropylphosphino)oxy]phenyl-diisopropylphosphonit noch weiter bevorzugt ist.

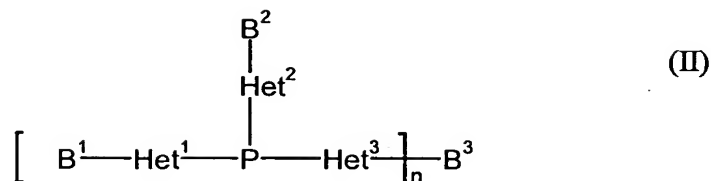
Ein besonders bevorzugter Kupfer-Phosphonit-Komplex ist $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$,

Bevorzugte Kupfer-Phosphit-Komplexe sind beispielsweise solche, die als Phosphit-Liganden folgende enthalten:

1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-iso-propyl-phosphit, 2,4,8,10-Tetra-tert.-butyl-6-phenoxy-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin, wobei 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-iso-propyl-phosphit und Tris(2,4-di-tertiär-butylphenyl)phosphit bevorzugt sind.

Ein besonders bevorzugter Kupfer-Phosphit-Komplex ist $[(\mu\text{-Br})_2\{1,1'\text{-Binaphthyl-2,2'-diyl-iso-propyl-phosphit}\}_2\text{Cu}_2]$,

Die erfindungsgemäßen Kupfer-Phosphor-Komplexe der Formel (I) können beispielsweise in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Phosphor-Verbindungen der Formel (II)



in der n, B¹, B², B³, Het¹, Het² und Het³ die unter der Formel (I) genannten Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen mit Verbindungen der Formel (III)



in der X und p die in der Formel (I) genannten Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen, hergestellt werden.

In Fällen in denen p = 0 ist kann beispielsweise auch Kupferpulver eingesetzt werden. Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind:

Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-trifluormethansulfonat, Kupfer(I)-bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-acetat, Kupfer(II)-acetylacetonat oder Mischungen davon.

Das molare Verhältnis von Phosphoratomen in Verbindungen der Formeln (II) zu Kupferatomen in Verbindungen der Formel (III) kann bei der Herstellung von komplexen der Formel (I) im Allgemeinen 10:1 bis 0,5:1, bevorzugt 2:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 1:1 betragen .

Die Verbindungen der Formel (I) können separat in einem dafür geeigneten inerten organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol, Xylol, Chloroform, Dichlormethan, Methanol und/oder Ethanol hergestellt werden.

Die günstigste Menge an einzusetzendes Lösungsmittel kann durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) aus den beschriebenen Ausgangsverbindungen der Formeln (II) und (III) erfolgt dann beispielsweise durch einfaches Zusammengeben der beiden Ausgangsverbindungen in Lösung bei Raumtemperatur.

- 5 Es ist auch möglich, die Verbindungen der Formel (I) in-situ in einer Katalyspermischung herzustellen. Dazu kann der Einsatz der Verbindungen der Formel (II) auch in Form von Phosphoniumsalzen wie zum Beispiel Tetrafluoroboraten erfolgen (siehe auch Netherton, M.R.; Fu, G.C.; Organic Letters (2001), 3(26), 4295-429).

- 10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Schwefelbindungen sowie zur Herstellung von Arylalkinen.

- 15 Daher sind von der Erfindung auch Katalysatoren umfasst, die Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Von der Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zu Herstellung von Verbindungen der Formel (IV) umfasst,

- 20
$$\text{Ar}(\text{F}-\text{R}^2)_n \quad (\text{IV})$$

in der

n für 1, 2 oder 3 steht und

- 25 Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest und

F für Sauerstoff, Schwefel, NR^3 , NR^3CO oder Ethindyl steht, wobei R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{18} -Aryl oder C_6 - C_{19} -Arylalkyl steht und

- 30 R^2 für Ar, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl oder C_6 - C_{19} -Arylalkyl steht,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass Verbindungen der Formel (V)



5

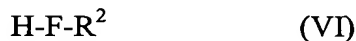
in der

Ar vorstehend genannte Bedeutung besitzt und

Z für Chlor, Brom, Iod, ein Diazoniumsalz oder ein Sulfonat steht

10

mit Verbindungen der Formel (VI) umgesetzt werden,



15

in der F und R^2 die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

wobei die Umsetzung in Gegenwart von Base und Verbindungen der Formel (I) erfolgt.

20

Im Folgenden werden die Vorzugsbereiche für Verbindungen der Formeln (IV) bis (VI) definiert:

25

Ar steht bevorzugt für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen oder für heteroaromatische Reste mit 5 bis 24 Gerüstatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstatom Heteroatome sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff. Weiterhin können die carbocyclischen aromatischen Reste oder die heteroaromatischen Reste mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy, Chlor, Fluor, Nitro, Cyano, freies oder geschütztes Formyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-}$

30

C_{14} -Aryl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl, $-PO-[(C_1-C_8)\text{-Alkyl}]_2$, $-PO-[(C_5-C_{14})\text{-Aryl}]_2$, $-PO-[(C_1-C_8)\text{-Alkyl}](C_5-C_{14})\text{-Aryl}]$, Tri(C_1 - C_8 -alkyl)siloxyl oder Resten der Formel (VIIa-f),

5	A-B-D-E	(VIIa)	A-E	(VIIb)
	A-SO ₂ -E	(VIIc)	A-B-SO ₂ R ⁴	(VIIId)
	A-SO ₃ W	(VIIe)	A-COW	(VIIIf)

in denen unabhängig voneinander

10

A fehlt oder für einen C_1 - C_8 -Alkylrest steht und

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder NR⁴ steht,

15

wobei R⁴ Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl bedeutet und

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

20

E für R⁵, OR⁵, NHR⁶ oder N(R⁶)₂ steht,

wobei R³ für C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl und

25

R⁴ jeweils unabhängig für C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl oder N(R⁴)₂ zusammen für einen cyclischen Aminorest steht und

W für OH, NH₂, oder OM steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion bedeuten kann,

30

- Ar steht besonders bevorzugt für Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Biphenyl, Binaphthyl, Fluorenyl, Pyridinyl, Oxazolyl, Thiophen-yl, Benzofuranyl, Benzothiophen-yl, Dibenzofuran-yl, Dibenzothiophen-yl, Furanyl, Indolyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Triazolyl und Chinolinyl, wobei die genannten Reste weiterhin mit keinem, einem, zwei oder drei Resten pro Cyclus weiter substituiert sein können, die jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Nitro, Cyano, Di(C₁-C₄-alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₁₀-Aryl, C₁-C₈-Fluoralkyl, C₁-C₈-Fluoralkoxy, C₁-C₈-Alkoxy, CO(C₁-C₄-Alkyl), COO-(C₁-C₄)-Alkyl, -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂,
- Ar steht ganz besonders bevorzugt für einen Phenyl-Rest, der mit keinem, einem, zwei oder drei Resten weiter substituiert sein kann, die jeweils voneinander unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe Nitro, Fluor, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, CO-(C₁-C₄)-Alkyl, COO-(C₁-C₄)-Alkyl und -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂,
- n steht bevorzugt für 1,
- Z steht bevorzugt für Chlor, Brom oder Iod
- F steht bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel, NR³ oder Ethindiyl, wobei R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₅-C₁₈-Aryl steht,
- R² steht bevorzugt für Ar oder C₁-C₁₂-Alkyl.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Verbindungen der Formel (I) im Allgemeinen in Mengen von 0,02 Mol-% bis 10 Mol %, bevorzugt 0,1 Mol-% bis 3 Mol-%, bezogen auf die eingesetzten Verbindungen der Formel (IV), eingesetzt.

Als Base werden im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise und bevorzugt Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, -hydrogencarbonate, -alkoholate, -phosphate, -fluoride und/oder -hydroxide eingesetzt, wobei insbesondere Kalium- und/oder Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Cäsiumhydrogen-carbonat, Natrium-
5 methanolat, Kalium-tertiär-butylat, Kaliumamylat, Cäsiumfluorid, Kaliumphosphat und Bariumhydroxid zu nennen sind. Bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat und/oder Cäsiumhydrogen-carbonat, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird Kaliumcarbonat eingesetzt.

10

Pro Mol auszutauschendem Hal in Verbindungen der Formel (IV) können beispielsweise 0,05 bis 10 Mol Base eingesetzt werden, bevorzugt 0,3 bis 2 Mol.

15

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Vorteil, wenn die eingesetzten Basen durch Mahlung und/oder Trocknung vorbehandelt werden.

Nach der Mahlung liegen die spezifischen Oberflächen der Basen vorzugsweise bei ca. 0,1 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt bei 0,2 bis 1 m²/g (BET).

20

Aufgrund der ausgeprägten hygroskopischen Eigenschaften der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basen, neigen vor allem die Phosphate und Carbonate zur mehr oder minder starken Aufnahme atmosphärischer Bestandteile, wie Wasser und Kohlendioxid. Ab einer Aufnahme von ca. 30 Gewichtsprozent an atmosphärischen Bestandteilen ist ein deutlicher Einfluss auf die zu erreichenden Umsätze feststellbar.

25

Daher ist neben der Mahlung häufig auch eine Trocknung der Basen angezeigt.

30

Die Trocknung der Basen erfolgt dabei je nach Natur der verwendeten Base beispielsweise derart, dass unter vermindertem Druck von ca. 0,01 bis 100 mbar für mehrere Stunden auf Temperaturen von ca. 50 bis 200°C, bevorzugt 100 bis 160°C, erhitzt wird.

Das molare Verhältnis von Verbindungen der Formel (VI) zu Verbindungen der Formel (IV) kann beispielsweise 0,8 bis 10 betragen, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 250°C, bevorzugt bei 100 bis 150°C durchgeführt werden. Die optimalen Reaktionstemperaturen hängen dabei insbesondere von der Art der Ausgangsprodukte, des Katalysators und der eingesetzten Basen ab und lassen sich durch einfache Vorversuche ermitteln.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder
15 Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Mischungen solcher Lösungsmittel in Frage.

20 Gegebenenfalls kann auch ein Überschuss an Verbindungen der Formel (VI) als Reaktionsmedium dienen.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann gegebenenfalls ein Schleppmittel zugesetzt
25 werden, das gegebenenfalls bei der Reaktion entstehendes Wasser bei der Destillation kontinuierlich azeotrop entfernt.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach üblichen Methoden in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise erfolgen.

30

Der Vorteil vorliegender Erfindung ist insbesondere die leichte Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und die hohe Effizienz mit der die erfindungsgemäßen Kupferkomplexe zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden können.

Beispiele

Herstellung von Verbindungen der Formel (I)

5 Beispiel 1

Herstellung von Bis(2-(di-tert-butylphosphino)biphenyl-kupfer(I)bromid)

10 50 ml entgastes, wasserfreies Methanol wurde auf Rückflusstemperatur erhitzt, 2,36 g (7,9 mmol) 2-(Di-tert.-butylphosphino)biphenyl wurde langsam dem Methanol zugegeben, bis die Phosphin-Verbindung vollständig gelöst war. Anschließend wurde 0,59 g (2,6 mmol) Kupfer(II)-bromid portionsweise der Lösung zugegeben. Nach Zugabe des Kupferbromids wurde die Lösung noch weitere 15 min lang auf Rückflusstemperatur erhitzt und danach die Lösung abgekühlt. Nach Abkühlen der Lösung
15 fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert wurde und mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet wurde. Man erhielt 0,93 g (1,1 mmol) der oben genannten Verbindung. Die Ausbeute betrug 80 % d. Th.

20 Beispiel 2

Herstellung von Bis(N-[2'-(dicyclohexylphosphino)-1,1'-biphenyl-2-yl]-N,N-dimethyl-aminkupfer(I)bromid)-Dimer

25 50 ml entgastes, wasserfreies Methanol wurde auf Rückflusstemperatur erhitzt. 2,00 g (5,1 mmol) N-[2'-(dicyclohexylphosphino)-1,1'-biphenyl-2-yl]-N,N-dimethylamine wurde langsam dem Methanol zugegeben, bis die Phosphin-Verbindung vollständig gelöst war. Anschließend wurde 0,8 g (3,7 mmol) Kupfer(II)-bromid portionsweise der Lösung zugegeben. Nach Zugabe des Kupferbromids wurde die Lösung noch weitere 15 min lang auf Rückflusstemperatur erhitzt und danach die
30 Lösung abgekühlt. Nach Abkühlen der Lösung fiel ein Feststoff aus, der abfiltriert wurde und mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend

getrocknet wurde. Man erhielt 1,5 g der oben genannten Verbindung (1,4 mmol, $M = 1073,8 \text{ g/mol}$). Die Struktur wurde über eine FD-MS Messung ($m/e=1074$) überprüft. Die Ausbeute betrug 73 % d. Th.

5 **Beispiel 3**

Herstellung von 3-[(Diphenylphosphino)oxy]phenyl diphenylphosphonit-kupfer(I)chlorid

10 In einem Rundkolben werden 5 g (10,4 mmol) 3-[(Diphenylphosphino)oxy]phenyl diphenylphosphonit in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 40°C erwärmt. 0,35 g Kupfer(I)chlorid (0,35 mmol) werden zugegeben. Nach 30 Minuten rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Erhalten wurde die o.g. Verbindung.

15

Beispiel 4

Herstellung von Bis-[1,1'-biphenyl-2-yl-dicyclohexylphosphonit-kupfer(I)chlorid]

20

In einem Rundkolben werden 5 g (13,6 mmol) 1,1'-Biphenyl-2-yl-dicyclohexylphosphonit in wasserfreiem, entgastem Chloroform gelöst. Im Argongegenstrom werden 0,45 g (4,5 mmol) Kupfer(I)chlorid zugegeben und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wasserfreiem Ether aufgenommen. Man kühlt auf -78°C ab, dabei fällt das Produkt aus.

25

Beispiel 5

Herstellung von Bis-[4-isopropoxydinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphin – Kupfer(I) chlorid

5

In einem Rundkolben werden 5 g (13,4 mmol) 4-Isopropoxydinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphin (rac.-Binaphthyl-isopropyl-phosphit) in Dichlormethan gelöst und im Argongegenstrom 0,44 g (0,45 mmol) Kupfer(I)chlorid zugegeben. Nach 30 Minuten rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

10

Beispiele 6 bis 24

Verwendung der Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 in Kupplungsreaktionen

15

Beispiel 6

Kupplung von p-Bromacetophenon mit n-Octanthiol (Katalysator aus Beispiel 1)

20

1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 1,0 g (6,7 mmol) n-Octanthiol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 40 ml wässrigem Ammoniak versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 1,24 g (70 %) Produkt erhalten.

25

GC-MS/EI: 264 (M)

Beispiel 7

Kupplung von p-Bromacetophenon mit n-Octanthiol (Katalysator aus Beispiel 2)

- 5 1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 1,0 g (6,7 mmol) n-Octanthiol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 40 ml wässrigem Ammoniak versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 733 mg (40 %) Produkt erhalten.
- 10

Beispiel 8

- 15 Kupplung von p-Bromacetophenon mit Thiophenol (Katalysator aus Beispiel 1)

- 1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 0,75 g (6,7 mmol) Thiophenol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 20 ml wässrigem Ammoniak versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 970 mg (65%) Produkt erhalten.
- 20

GC-MS/EI: 228 (M)

25

Beispiel 9

Kupplung von p-Bromacetophenon mit Thiophenol (Katalysator aus Beispiel 2)

- 30 1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 0,75 g (6,7 mmol) Thiophenol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2

werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die Produktbildung mit 75 % Umsatz an.

Beispiel 10

5

Kupplung von p-Bromacetophenon mit Phenol (Katalysator aus Beispiel 1)

1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 630 mg (6,7 mmol) Phenol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 40 ml wässrigem Ammoniak versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 280 mg (20 %) Produkt erhalten.

10

15

GC-MS/EI: 212

Beispiel 11

Kupplung von p-Bromacetophenon mit Phenol (Katalysator aus Beispiel 2)

20

1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 630 mg (6,7 mmol) Phenol, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die Produktbildung mit 18 % Umsatz an.

25

Beispiel 12

Kupplung von p-Bromacetophenon mit 2-Hydroxypyridin

(Katalysator aus Beispiel 1)

5

1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 650 mg (6,7 mmol) 2-Hydroxypyridin, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit 40 ml wässrigem Ammoniak versetzt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 740 mg (52 %) eines Produktgemisches von N-4-acetylphenyl-pyridinon und 4-Acetylphenoxy-2-pyridin (Verhältnis 6:1) erhalten.

10

GC-MS/EI: 213 (M)

15

Beispiel 13

Kupplung von p-Bromacetophenon mit 2-Hydroxypyridin

(Katalysator aus Beispiel 2)

20

1,35 g (6,7 mmol) p-Bromacetophenon, 650 mg (6,7 mmol) o-Hydroxypyridin, 1,8 g (13,5 mmol) Kaliumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 50 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 12 h bei 110°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die Produktbildung mit 42 % Umsatz an.

25

Beispiel 14

Kupplung von p-Bromacetophenon mit Methanol (Katalysator aus Beispiel 1)

30

1,34 g (13,5 mmol) p-Bromacetophenon, 2 ml (20 mmol) Essigsäureethylester, 17,5 ml einer 30 %igen Natriummethylatlösung und 300 mg (0,7 mmol) des Kataly-

sators aus Beispiel 1 werden unter Argonatmosphäre 12 h refluxiert. Die Reaktionslösung wird anschließend vorsichtig hydrolysiert, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Im GC sind neben dem Produkt (35%) mit hohem Anteil Fragmente des Aldol-Nebenproduktes zu sehen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) wurden 820 mg

(41 %) Produkt erhalten.
GC-MS/EI: 150 (M)

Beispiel 15

Kupplung von p-Bromacetophenon mit Methanol (Katalysator aus Beispiel 2)

1,34 g (13,5 mmol) p-Bromacetophenon, 2 ml (20 mmol) Essigsäureethylester, 17,5 ml einer 30 %igen Natriummethylatlösung und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden unter Argonatmosphäre 12 h refluxiert. Die Reaktionslösung wird anschließend vorsichtig hydrolysiert, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte im Vakuum getrocknet. Im GC sind neben dem Produkt (28 %) mit hohem Anteil Fragmente des Aldol-Nebenproduktes zu sehen.

Beispiel 16

Kupplung von 4-Jodtrifluormethylbenzol mit Phenylacetylen

(Katalysator aus Beispiel 1)

2,7 g (10 mmol) 4-Jodtrifluormethylbenzol, 1,3 g (12,5 mmol) Phenylacetylen, 2,2 g (20 mmol) Kalium-tert-butylat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 100 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 21 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 1,88 g (75 %) Produkt erhalten.

GC-MS/EI: 246 (M)

Beispiel 17

Kupplung von 4-Jodtrifluormethylbenzol mit Phenylacetylen

5 **(Katalysator aus Beispiel 2)**

2,7 g (10 mmol) 4-Jodtrifluormethylbenzol, 1,3 g (12,5 mmol) Phenylacetylen, 2,2 g (20 mmol) Kalium-tert-butylat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 100 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 21 h bei 110°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die Produktbildung (vgl. mit GC-MS/EI GZN 283-4) mit 62 % Umsatz an.

Beispiel 18

15 **Kupplung von p-Tolyljodid mit Phenylacetylen (Katalysator aus Beispiel 1)**

2,2 g (10 mmol) p-Tolyljodid, 1,3 g (12,5 mmol) Phenylacetylen, 2,2 g (20 mmol) Kalium-tert-butylat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 100 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 21 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Hexan) werden 1.75 g (91 %) Produkt erhalten.
GC-MS/EI: 192 (M)

Beispiel 19

25

Kupplung von p-Tolyljodid mit Phenylacetylen (Katalysator aus Beispiel 2)

2,2 g (10 mmol) p-Tolyljodid, 1,3 g (12,5 mmol) Phenylacetylen, 2,2 g (20 mmol) Kalium-tert-butylat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 100 ml Dioxan unter Argonatmosphäre 21 h bei 110°C gerührt. Die GC-Analyse

30

des Rohproduktes zeigt die Produktbildung (vgl. mit GC-MS/EI GZN 277-8) mit 50 % Umsatz an.

Beispiel 20

5

Kupplung von Brombenzol mit Anilin (Katalysator aus Beispiel 1)

10

1,05 g (6,7 mmol) Brombenzol, 1,4 g (10,1 mmol) Cäsiumcarbonat und 500 mg (0,7 mmol) 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 2 ml Anilin unter Argonatmosphäre 12 h bei 170°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die selektive Bildung der monoarylierten Verbindung (GC-MS/EI: 169 (M)) und einem Umsatz von 5 % an, Triarylamin wird nicht detektiert.

Beispiel 21

15

Kupplung von Jodbenzol mit Anilin (Katalysator aus Beispiel 1)

20

1,37 g (6,7 mmol) Jodbenzol, 1,4 g (10,1 mmol) Cäsiumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 2 ml Anilin unter Argonatmosphäre 12 h bei 170°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die selektive Bildung der monoarylierten Verbindung (Vergleich mit GC-MS/EI von 1126-7) an, Triarylamin wird nicht detektiert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden 810 mg (72 %) Produkt erhalten.

25

Beispiel 22

Kupplung von p-Chlornitrobenzol mit Anilin (Katalysator aus Beispiel 1)

30

1,06 g (6,7 mmol) p-Chlornitrobenzol, 1,4 g (10,1 mmol) Cäsiumcarbonat und 300 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 1 werden in 2 ml Anilin unter Argonatmosphäre 12 h bei 170°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt

die selektive Bildung der monoarylierten Verbindung und 83 % Umsetzung an, Triarylammin wird nicht detektiert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden 1,14 g (80 %) Produkt erhalten.

GC-MS/EI: 214 (M)

5

Beispiel 23

Kupplung von Jodbenzol mit Anilin (Katalysator aus Beispiel 2)

10

1,37 g (6,7 mmol) Jodbenzol, 1,4 g (10,1 mmol) Cäsiumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 2 ml Anilin unter Argonatmosphäre 12 h bei 170°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die selektive Bildung der monoarylierten Verbindung und vollständige Umsetzung an, Triarylammin wird nicht detektiert.

15

Beispiel 24

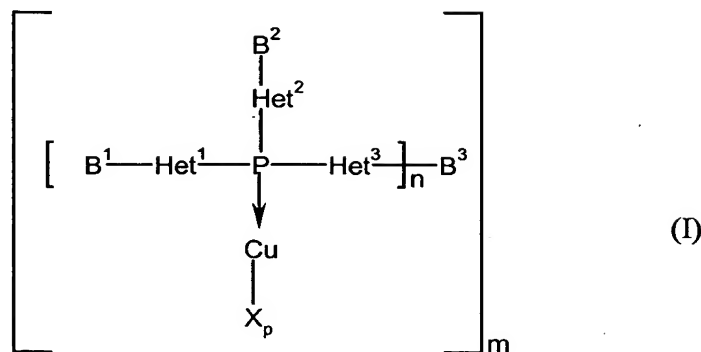
Kupplung von p-Chlornitrobenzol mit Anilin (Katalysator aus Beispiel 2)

20

1,06 g (6,7 mmol) p-Chlornitrobenzol, 1,4 g (10,1 mmol) Cäsiumcarbonat und 360 mg (0,7 mmol) des Katalysators aus Beispiel 2 werden in 2 ml Anilin unter Argonatmosphäre 12 h bei 170°C gerührt. Die GC-Analyse des Rohproduktes zeigt die selektive Bildung der monoarylierten Verbindung (Vergleich mit GC-MS/EI von 1101-7) und 91% Umsetzung an, Triarylammin wird nicht detektiert.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5 in der

Het¹, Het² und Het³ jeweils unabhängig voneinander fehlen, für Sauerstoff oder NR¹ stehen, wobei R¹ für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₉-Arylalkyl steht und

10

B¹ und B² jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₉-Arylalkyl stehen oder wobei die Reste B¹ und B² gemeinsam für einen divalenten Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen können und

15

B³ für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₉-Arylalkyl oder einen Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und der Wertigkeit n steht,

20

X für Halogenid, (C₁-C₈-Halogenalkyl)carboxylat, (C₁-C₈-Alkyl)-carboxylat, (C₁-C₈-Halogenalkyl)sulfonat, (C₅-C₁₈-Aryl)sulfonat, Cyanid-, gegebenenfalls fluoriertes Acetylacetonat, Nitrat, Oxinat, Phosphat, Carbonat, Hexafluorophosphat, Tetraphenylborat, Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat oder Tetrafluoroborat steht, und

p für 0, 1 oder 2 steht und

n für 1, 2 oder 3 steht und

5 m für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Het¹, Het² und Het³ jeweils unabhängig voneinander für Sauerstoff stehen oder fehlen.

10 3. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass B¹ und B² jeweils unabhängig voneinander für sekundäres oder tertiäres C₃-C₈- bzw. C₄-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl oder Bis-(C₅-C₁₈-Aryl stehen oder B¹ und B² gemeinsam für einen divalenten Rest stehen, der ausgewählt ist aus der Gruppe 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexyl, 1,1'-Ferrocenyl, 1,2-Ferrocenyl, 2,2'-(1,1'-Binaphtyl) und 1,1'-Biphenyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach
15 durch Cyano, Chlor, Fluor, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Halogenalkoxy, Di(C₁-C₈-alkyl)amino oder Tri(C₁-C₈-alkyl)-siloxyl substituiert sein können.

20 4. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass B³ für sekundäres oder tertiäres C₃-C₈- bzw. C₄-C₈-Alkyl, C₅-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₉-Arylalkyl oder einen Rest mit insgesamt 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und der Wertigkeit n steht.

25 5. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X für Chlorid, Bromid oder Iodid, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Methansulfonat, Benzolsulfonat, Cyanid, gegebenenfalls fluoriertes Acetylacetonat, Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat steht.

30

6. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n für 1 oder 2 und m für 1 oder 2 steht.
7. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgende Phosphorverbindungen als Liganden enthalten: Bis(2-dicyclohexylphosphino)-2'-(N,N-dimethyl-amino)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-methyl-biphenyl, 2-(Di-tert.-butylphosphino)biphenyl, 2-(Bisdiphenylphosphino)binaphthyl, 2-(Di-tert.-butylphosphino)biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl, 1,1'-Biphenyl-2-yl-dicyclohexylphosphonit, 1,1'-Biphenyl-2-yl-ditert.-butylphosphonit, 3-[(diisopropylphosphino)oxy]phenyldiisopropylphosphonit, 3-[(Di-tert.-butyl-phosphino)oxy]phenyl-di-tert.-butylphosphonit, 3-[(Diphenylphosphino)oxy]phenyl-diphenylphosphonit, 3-[(dicyclohexylphosphino)oxy]phenyl-dicyclohexylphosphonit, 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-iso-propyl-phosphit und 2,4,8,10-Tetra-tert.-butyl-6-phenoxy-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin.
8. $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Trifluormethansulfonato})_2\{2\text{-(di-tertiär-butylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Br})_2\{2\text{-(dicyclohexylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$, $[(\mu\text{-Trifluormethansulfonato})_2\{2\text{-(dicyclohexylphosphino)biphenyl}\}_2\text{Cu}_2]$ und $[(\mu\text{-Br})_2\{1,1'\text{-Binaphthyl-2,2'-diyl-iso-propyl-phosphit}\}_2\text{Cu}_2]$.
9. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Schwefel-bindungen sowie zur Herstellung von Arylalkinen.
10. Katalysatoren enthaltend Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verfahren zu Herstellung von Verbindungen der Formel (IV),



in der

5

n für 1, 2 oder 3 steht und

Ar für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest und

10

F für Sauerstoff, Schwefel, NR^3 , NR^3CO oder EthindiyI steht, wobei R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{18} -Aryl oder C_6 - C_{19} -Arylalkyl steht und

15

R^2 für Ar, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl oder C_6 - C_{19} -Arylalkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel (V)



20

In der Ar vorstehend genannte Bedeutung besitzt und

Z für Chlor, Brom, Iod ein Diazoniumsalz oder ein Sulfonat steht

25

mit Verbindungen der Formel (VI) umgesetzt werden,



in der F und R^2 die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

30

wobei die Umsetzung in Gegenwart von Base und Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) als isolierte Verbindungen eingesetzt oder in situ erzeugt werden.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 24 Gerüstkohlenstoffatomen oder für heteroaromatische Reste mit 5 bis 24 Gerüstatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Zyklus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstatom Heteroatome sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff und wobei die carbocyclischen aromatischen Reste oder die heteroaromatischen Reste mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Zyklus substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe Hydroxy, Chlor, Fluor, Nitro, Cyano, freies oder geschütztes Formyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₅-Arylalkyl, -PO-[(C₁-C₈)-Alkyl]₂, -PO-[(C₅-C₁₄)-Aryl]₂, -PO-[(C₁-C₈)-Alkyl](C₅-C₁₄)-Aryl], Tri(C₁-C₈-alkyl)siloxyl oder Resten der Formel (VIIa-f),

A-B-D-E	(VIIa)	A-E	(VIIb)
A-SO ₂ -E	(VIIc)	A-B-SO ₂ R ⁴	(VIId)
A-SO ₃ W	(VIIe)	A-COW	(VIIf)

in denen unabhängig voneinander

A fehlt oder für einen C₁-C₈-Alkylenrest steht und

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder NR⁴ steht,

wobei R^4 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl bedeutet und

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

E für R^5 , OR^5 , NHR^6 oder $N(R^6)_2$ steht,

wobei R^3 für C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl und

R^4 jeweils unabhängig für C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl oder $N(R^4)_2$ zusammen für einen cyclischen Aminorest steht und

W für OH , NH_2 , oder OM steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion bedeuten kann.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 für Ar oder C_1 - C_{12} -Alkyl steht.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) in Mengen von 0,02 Mol-% bis 10 Mol % bezogen auf die eingesetzten Verbindungen der Formel (IV) eingesetzt werden.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, -hydrogencarbonate, -alkoholate, -phosphate, -fluoride und/oder -hydroxide eingesetzt werden.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Basen durch Mahlung und/oder Trocknung vorbehandelt werden.

Kupferkomplexe und ihre Verwendung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft Kupferkomplexe von Phosphorverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in katalytischen Kupplungsreaktionen.